Ueber

die Verbindungen des Aluminiums

mit

den Salzbildnern.

Chemische

Jnauguraldissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde von der philos. Fakultät der Universität Georgia Augusta zu Göttingen

verfasst

von

Rudolph Weber.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Stettin, 1858.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0103

Herrn Professor Dr. G. Magnus

als geringes Zeichen seiner Verehrung und Dankbarkeit

der Verfasser.

Die grosse Analogie, welche die Salzbildner in ihrem chemischen Verhalten zeigen, und die überraschende Aehnlichkeit der Verbindungen mit andern Elementen, rechtfertigen ihre Zusammenstellung zu einer wohl charakterisirten Familie.

Zu den vielen Beispielen, durch welche die nahe Beziehung dieser Elemente zu einander begründet wird, darf auch wohl die Gruppe von Verbindungen gezählt werden, die dieselben mit dem Aluminium eingehen und die Klasse der Doppelverbindungen, welche jenen Haloidsalzen entsprechen. Sowohl in ihren physikalischen als in ihren chemischen Eigenschaften stehen die Glieder dieser Gruppe einander äusserst nahe, ihre Analogie ist unverkennlich; in ihren wesentlichen Unterschieden prägt sich nur wieder der specifische Character des die Verbindung bildenden Halogens aus.

Die erste der hierhergehörigen Verbindungen ist das Chloraluminium, es wurde 1826 von Oerstedt entdeckt. Der Weg, welchen Oerstedt zu dessen Bereitung einschlug und der zuerst lange vorher von Gay-Lussac und Thenard angedeutet worden war, ist seitdem mit dem grössten Erfolge theils von ihm selbst, theils von Andern zur Darstellung der flüchtigen Chlorverbindungen anderer Elemente betreten worden.

Diese Methode ist sowohl in rein theoretischer Beziehung von hoher Bedeutung, indem sie einen wichtigen Beitrag zur Verwandtschaftslehre liefert, als auch ihr praktischer Werth sehr hoch in Anschlag zu bringen ist, da sie in vielen Fällen den einzigen Weg zur Isolirung der Chloride bildet.

Diese Methode besteht darin, dass man über ein inniges Gemenge von Thonerde mit Kohle, welches bis zur Rothglühhitze erhitzt worden ist, einen Strom trocknen Chlorgases leitet. Die gleichzeitige Verwandtschaft der Kohle zu dem Sauerstoff der Thonerde und des Chlors zu dem Aluminium überwinden die Affinität des Sauerstoffs zu dem Metalle, es entsteht Kohlenoxydgas und Chloraluminium, welches in den kälteren Theil des Apparates sublimirt.

Um ein inniges Gemenge von Thonerde mit Kohle zu erhalten, fällt Wöhler*) Alaunlösung mit kohlensaurem Kali; Ammoniak ist zu diesem Zwecke nicht anwendbar, da es nicht reines Hydrat, sondern stets basisch schwefelsaures Salz zugleich fällt, vermischt dasselbe innig mit Kohlenpulver, Zucker und Oel und erhitzt die Masse in einem bedeckten Tiegel. Die Thonerde muss möglichst frei von Kali sein, weil durch die Bildung von Chloralkalien ein leicht schmelzbares Doppelsalz von Chlorkalium mit Chloraluminium entstehen würde, welches durch höhere Temperatur nicht zersetzt wird und damit einen Verlust an Chloraluminium veranlasst, auch durch seine Schmelzbarkeit leicht den Gang der Operation stört. Ein Gehalt an Schwefelsäure giebt Veranlassung zur Entstehung von Chlorschwefel, der das Product verunreinigt. Liebig schlug

*) Pogg. Ann. 11, S. 146.

einen andern Weg ein*), er fällte Alaunlösung durch Chlorbarium, concentrirte die Lösung von Chlorkalium und salzsaurer Thonerde, welche von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt war und schied durch Krystallisiren das Chlorkalium von der äusserst leicht löslichen wässrigen salzsauren Thonerde. Die Lösung verdampfte er unter Zusatz von Zucker oder Stärkemehl und glühete nachher die eingedampfte Masse in einem bedeckten Tiegel. Dies Verfahren liefert ein von Schwefel freies Produkt.

Deville**) wendet für die Darstellung im Grossen die von Wöhler benutzte Methode an, er mengt Thonerde mit Stärkekleister und fein gepulverter Kohle, formt aus dieser Masse Kugeln und glühet dieselben aus. Am einfachsten wird hierbei die Thonerde durch Calciniren des Ammoniakalauns erhalten; zur Entfernung der letzten Menge der Schwefelsäure ist dann aber eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich.

Das so erhaltene Gemenge wird nun in eine Porzellanröhre gebracht, dieselbe in einem Ofen zum schwachen Glühen erhitzt und ein Strom sorgfältig getrockneten Chlorgases darüber geleitet. Statt der Röhre wendet Deville für die Bereitung von grösseren Mengen der Verbindung eine irdene tubulirte Retorte an, in deren Tubulus er durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlor treten läst. Der Hals der Retorte ist mit einer zweckmässigen Condensationseinrichtung verbunden; die Operation geht auf diese Weise sehr leicht von Statten, die Ausbeute ist vollständig, und dieser Weg daher für die Bereitung des Chlorid's in beträchtlichen Mengen sehr geeignet.

---

*) Ann. d. Pharm. 17, S. 43. Auch Ann. 53, p. 422.

**) Ann. Chim. et Phys. T. 46, p. 440.

Das hierbei erhaltene Chloraluminum sammelt sich dann in den Vorlagen als eine mehr oder minder dichte krystallinische Masse je nach der Temperatur derselben. Es ist dann gewöhnlich noch verunreinigt durch Chlorsilicium, das durch die Reaction des Chlor und der Kohle auf die Gefässwände gleichzeitig enstanden, ferner durch Chlorschwefel und auch durch Salzsäure, welche aus der Reaction einer geringen Menge von Feuchtigkeit die dem Chlor anhaftete, auf das Chlorid bei höherer Temperatur entsprungen ist. Deville entfernt diese Beimengungen zum Theil durch einen Strom trockenen Wasserstoffgases, das er über das gelinde erwärmte Chlorid leitet. Das Chloraluminium bildet nun eine blättrig krystallinische Masse von kalkartiger Textur, es raucht schwach an der Luft, indem es Wasserdampf condensirt, riecht nach Salzsäure. In grösseren Massen ist es schmelzbar, in kleineren verdampft es sofort. Es siedet nach Liebig bei 180—185° C.*) und sublimirt dann zu einer krystallinischen Masse. Die Farbe des Chlorid's wird verschieden angegeben, es ist nach Wöhler blassgrüngelb, nach Liebig citrongelb, Regnault**) gelblichweiss; Deville***) beschreibt die Farbe des im Grossen gewonnenen als schwefelgelb.

Ich habe einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, zu denen ich durch Betrachtung der analogen Jod- und Bromverbindungen geführt bin. Die Verbindung des Jods mit dem Aluminium, welche ich Pogg. Ann. B. 101 S. 465, beschrieben habe und auf dessen Eigenschaften und Verbindungen ich nachher zurück kommen werde, konnte bei gehöriger Vorsicht bei der

*) Ann. Pharm. Thl. 17 S. 43.
**) Cours de Chimie T. II.
***) Ann. Chim. et Phys. T. 46 p. 443.

Bereitung als eine schneeweisse krystallinische Masse erhalten werden, desgleichen auch die analoge Bromverbindung. Durch eine geringe Menge freien Jods oder Broms aber werden diese Verbindungen intensiv gefärbt. Das freie Jod und Brom hängt denselben sehr hartnäckig an und lässt sich nicht wohl durch Erhitzen etc. davon entfernen; dies gelingt nur durch Sublimation über metallischem Aluminium.

Es lag da wohl die Vermuthung nahe, dass in ganz reinem Zustande auch das Chlorid farblos sei und dass geringe Mengen einer fremden Beimischung die Färbung des Chlorids bedingen. Einige Versuche, welche ich hierüber anstellte, rechtfertigten die Vermuthung. Die geringe Menge des Chloraluminiums, welche ich zu diesen Versuchen bedurfte, habe ich mir durch direkte Vereinigung von Chlor und Aluminum verschafft, welsches letztere in einer Kugelröhre in einem Strome trocknen Chlorgases erwärmt wurde. Das Metall vereinigt sich, wie Wöhler gezeigt, unter Feuererscheinung mit dem Chlor; es resultirte eine pulverförmig gelb gefärbte Masse. Das Chloraluminium brachte ich nun in ein unten zugeschmolzenes, in der Mitte gebogenes Glasrohr und fügte etwas Feilpulver von metallischem Aluminium hinzu. Es ist für diese Versuche ein bleifreies, weisses, also möglich eisenfreies Glasrohr nöthig. Das andere Ende der Röhre wurde nun auch vor der Lampe geschlossen. Das Chloraluminium schmilzt bekanntlich nicht in kleinen Mengen, sein Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Drucke etwas tiefer als sein Schmelzpunkt. Es wurde deshalb nun das eine Ende des Rohrs in einer Holzklemme befestigt, der übrige Theil desselben mit einem Bunsenschen Gasbrenner stark erhitzt und dann

auch das Gemisch des Chlorids mit dem Metall erwärmt. Unter dem so vermehrten Drucke kann man nun leicht das Chlorid selbst in kleinen Mengen schmelzen, was für das Gelingen der Operation unerlässlich ist. Die gelbe Flüssigkeit wird nun in Berührung mit dem Metalle mehr und mehr entfärbt, man erhält das Chlorid einige Zeit flüssig und erwärmt dann stärker bis zur Sublimation. Gewöhnlich ist dasselbe dann schon farblos; sollte dies aber noch nicht vollkommen der Fall sein, so schneidet man das Rohr auf, bringt etwas neues Aluminpulver hinein, schmilzt das Rohr wieder zu und wiederholt den Prozess. Nach der Sublimation erhält man das Chlorid als ein Aggregat schneeweisser glänzender Krystalle, die, unter bewandten Umständen zu einer grösseren Menge vereinigt, eine reine weisse Masse bilden.

Ich habe diesen Prozess öfter und stets mit gleichem Erfolge wiederholt und auch eine Analyse der weissen Substanz ausgeführt, wobei sie sich als Chloraluminium genau von der Formel:

$$Al_2 Cl_3$$

erwies.*)

Die Methode der Analyse war sehr einfach; das auf obige Weise bereitete Chlorid wurde in dem einen Schenkel der Glasröhre möglichst zu einer Masse durch Erhitzen vereinigt, das Rohr mit einer scharfen Feile eingeschnitten, abgebrochen, mit einem gut schliessenden Korken verschlossen, gewogen, das Rohr mit seinem Inhalte in eine passende Menge Wasser gebracht, das Rohr zurückgewogen. Aus der Lösung wurde dann das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd

*) Diese Farblosigkeit ist neuerlichst auch von Deville und Wöhler bestätigt. Wöhler.

gefällt, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Es ergab sich aus 0,503 Grm. Substanz 1,613 Chlorsilber, welches 0,3985 Chlor enthält, während die bekannte Formel 0,4000 erfordert.

Es ist nicht möglich, allgemein anzugeben, wodurch in jedem besonderen Falle die Färbung des Chlorid's bedingt wird; ich vermuthete zunächst, dass ein Gehalt an freiem Chlor, welches bei der Bereitung dem Chlorid gewiss oft beigesellt ist und dieses vielleicht wie das freie Jod und Brom den entsprechenden Verbindungen hartnäckig anhaftend eine Ursache zu dessen Färbung abgebe. Um dies zu entscheiden, brachte ich in ein sorgfältig getrocknetes, durch Ausziehen verengtes Reagenzcylinderchen, das mit trockenem Chlorgase gefüllt war, das weisse Chlorid, verschmolz dann die Oeffnung des Rohrs und sublimirte wiederholt das Chlorid in der Chlor-Atmosphäre; seine Farbe änderte sich hierdurch jedoch nur wenig. Freies Chlor ist demnach nicht von wesentlichem Einfluss auf die Färbung.

Anders verhält es sich mit einem Gehalte an Eisen. Sehr leicht kann durch die Bereitung dem Chloride Eisenchlorid beigemengt sein; dies tingirt allerdings sehr stark, das von mir benutzte Aluminium enthielt Eisen, das daraus erhaltene gelb gefärbte Chlorid reagirte stark auf Eisen, das gereinigte weisse dagegen kaum; das Eisen ist demnach durch das Aluminium präcipitirt worden. In manchen Fällen könnte daher wohl Eisen das färbende Prinzip sein, es ist aber gewiss, wie ich mich durch einige vorläufige Versuche überzeugt habe, nicht das einzige, ich bin überzeugt, dass auch hier noch andere Verbindungen ihre Rolle spielen, mit deren Studium ich beschäftigt bin. Eine Mittheilung hierüber verschiebe ich

noch einige Zeit, da ich mit der Untersuchung noch nicht zum Abschluss gekommen bin.

Eine Eigenthümlichkeit, welche ich an dem Chloraluminium bemerkt habe und die es nicht unwesentlich von den analogen Jod- und Bromverbindungen unterscheidet, ist seine geringe Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Diese Flüssigkeit nimmt selbst beim Sieden wenig von dem Chlorid auf, während Jod und besonders Bromalumium sich leicht in derselben auflösen.

Das Chloraluminium löst sich wie bekannt im Alkohol. Ob wohl durch die Einwirkung des Chloraluminiums auf den Alkohol eine Aetherbildung analog der Wirkung anderer flüchtiger Chloride wie Chlorantimon, Chlorzinn etc., auf denselben erfolgt oder ob aus der Lösung ein Alkoholat zu erhalten ist, habe ich mir noch zu untersuchen vorgenommen.

Das Chloraluminium wird durch Kalium oder Natrium zersetzt; dies ist die Methode, welche Wöhler 1827, ein Jahr nach Oerstedts Entdeckung des Chlorids, zur Entdeckung des Aluminiummetalls führte. Diese Methode ist auch noch jetzt die üblichste, sie ist in neuester Zeit durch Deville dahin modificirt worden, dass man nicht mehr das Chlorid mit dem Natrium mengt und erhitzt, sondern über das erhitzte Metall die Dämpfe des Chlorids leitet.

Wie alle flüchtigen Chlormetalle, zieht das Chloraluminium begierig Wasser an, aus seiner Auflösung lässt es sich bekanntlich nicht wieder wasserfrei erhalten, beim Verdampfen entweicht Salzsäure, Thonerde im Rückstande lassend. Unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure sind aus der Lösung Krystalle zu erhalten, welche 6gliedrig sein sollen, und nach

v. Bonsdorf,*) der sie dadurch analysirte, dass er den Rückstand beim Erhitzen derselben auf 21,60 Thonerde bestimmte, fand:

Aluminium	11,34
Chlor	43,96
Wasser	44,70
	100,00

was zu der Formel:

$$Al_2 Cl_3 + 12 \dot{H}$$

führt.

Wie viele andere flüchtige Chloride, vereinigt sich auch das Chloraluminium mit Ammoniak, und zwar bestehen Verbindungen beider Körper in mehreren Verhältnissen, sie sind von Persoz**) und von H. Rose***) studirt worden. Trockenes Ammoniak wird von dem Chloride aufgenommen, aus der Verbindung entweicht beim Erhitzen ein Theil des Gases, es sublimirt dabei eine an Ammoniak ärmere Verbindung.

Auch mit Phosphorwasserstoff besteht nach H. Rose eine sublimirbare Verbindung, durch Erhitzen des Chlorids in Phosphorwasserstoff erhalten.

Sublimirt man das Chlorid in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff, so bildet sich nach Wöhler eine krystallinische, sublimirbare Verbindung beider Körper.

Das Chloralumium bildet ferner ausgezeichnete Doppelverbindungen mit den alkalischen Chlorüren, das Doppelsalz von Chlorkalium mit dem Chloraluminium entsteht durch Vereinigung beider bei erhöheter Temperatur, es ist leicht schmelzbar, durch

*) Pogg. Ann. 27, S. 279.
**) Ann. Chim. et Phys. T. 44, §. 320.
***) Pogg. Ann. 24, §. 298.

Erhitzen lässt sich das flüchtige Chlorid nicht entfernen. Wöhler erhielt dasselbe bei der Isolirung des Aluminiums. Es ist von Degen*) analysirt und nach der Formel:

$$Ka\ Cl + Al_2\ Cl_3$$

zusammengesetzt gefunden.

Das entsprechende Natriumsalz ist auch von Wöhler erhalten worden, es ist dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Das Natrium-Doppelsalz ist das Material, das zur Alumium-Fabrication im Grossen dient, bildet dort eine schützende Decke des geschmolzenen Metalls. Deville**) hat dasselbe analysirt und als

$$Na\ Cl + Al_2\ Cl_3$$

zusammengesetzt gefunden.

Diese Verbindungen lassen sich als Anologa des Spinell und dessen isomorphe Mischungen betrachten; in der Formel dieser Mineralien: $RO + R_2O_3$ ist Chlor an die Stelle von Sauerstoff getreten.

Der eigenthümliche chemische Character des Chloraluminiums, welcher sich durch diese eben aufgezählten Verbindungen ausspricht, findet sich nun auch zum Theil in den analogen Brom- und Jodverbindungen wieder; einige dort auftretende Unterschiede finden ihre hinreichende Erklärung in den Unterschieden, welche in der Natur der Halogene selbst begründet sind. Das Brom und ins Besondere das Jod, welches mit geringerer Affinität als das Chlor zu anderen Elementen begabt ist, wird auch hier Verbindungen bilden, welche weniger stabil, leicht durch den Einfluss anderer Agentien zerfallen, daher auch der Bereitung Schwierigkeiten in den Weg treten; deren allgemeiner Character

*) Ann. Pharm. B. 18, S. 332.
**) Ann. Chim. et Phys. T. 46.

aber mit den entsprechenden Verbindungen der verwandten Gruppe harmonirt.

Bromaluminium.

Die Verbindung des Broms mit dem Aluminium ist bisher wenig studirt worden, es ist wohl kaum im reinen isolirten Zustande erhalten, wenigstens das darüber bekannt gewordene behandelt die Eigenschaften der Verbindung und deren Doppelverbindungen nicht erschöpfend. Ich habe einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt; möge das Folgende zur Characterisirung dieses Körpers beitragen, dessen Eigenschaften im Allgemeinen denen der verwandten Gruppen sehr ähnlich sind, durch die nur wieder die grosse Analogie der Salzbildner in ihren Verbindungen sich kund giebt.

Loewig*) erkannte die Bildung des Bromaluminiums auf dem von Oerstedt angedeuteten Wege, er fand, dass Bromaluminium sich bilde, wenn Bromdampf über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet wird, wenn letzteres bis zum Rothglühen erhitzt worden. Die Eigenschaften des Products im freien Zustande sind wohl wenig untersucht, Berzelius**) sagt davon, dass es dem Chlorid ähnlich sei, führt aber nichts Näheres darüber an. Aus dem durch Bromdampf veränderten Gemenge zieht nach Loewig Wasser Hydrobrom-Thonerde aus.

Einen andern Weg zur Darstellung des Hydrats schlug Berthemot***) ein. Er beschreibt bei Gelegenheit seine Untersuchung über die Bromide, ein Hydrat

*) Das Brom und seine chem. Verhältnisse S. 111.
**) Lehrbuch Bd. 3, S. 465.
***) Ann. Chim. et Phys. T. 44, p. 394.

des Bromaluminiums, das er durch Auflösen von Thonerde-Hydrat in wässriger Bromwasserstoffsäure erhielt. Diese Lösung gab beim langsamen Verdampfen zu Büscheln gruppirte Krystallnadeln, welche durch Erhitzen zerlegt werden, Thonerde im Rückstande lassend. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich, löslich in Wasser und Alkohol.

Ich habe mir zu den folgenden Versuchen das Bromaluminium im wasserfreien Zustande durch unmittelbare Vereinigung von Brom mit metallischem Aluminium, das ja jetzt im Handel zu haben ist, bereitet. Lässt man zu Aluminiumpulver, durch Feilen von Aluminium erhalten, das sich in einer unten geschlossenen Glasröhre befindet, Brom in kleinen Mengen treten, indem man einen Tropfen Brom an den Wandungen der schräg gelegten Röhre langsam herunterfliessen lässt, so erfolgt die Vereinigung beider unter lebhafter Feuererscheinung, das gebildete Bromid verdampft dabei theilweise, besonders wenn die Reaction zu stürmisch wird, indem zu viel Brom zu dem Metalle gelangt. Zweckmässig dürfte wohl folgender Weg zur Bereitung unserer Verbindung sein, auf dem man dieselbe in hinreichenden Mengen ohne grosse Umstände erhält. Ein passend weites Glasrohr von 7—8 Zoll Länge wird an einem Ende zugeschmolzen, dann in der Mitte etwa gebogen. In dies wird eine entsprechende Menge Aluminiumpulver geschüttet, das untere Ende der Röhre in trockenen Sand gesteckt, so dass dies Rohr horizontal liegt und hierauf mit einer Pipette, die in eine feine Spitze endigt, chlorfreies Brom in die Glasröhre gebracht mit der Vorsicht, dass es, an der Röhrenwand herabfliessend, langsam in kleinen Partien nur zu dem Metalle tritt.

Die Prüfung eines gegebenen Broms auf einen Gehalt an Chlor ist eine nicht leicht auszuführende Operation. Zuverlässige Resultate erhält man nur nach einer Methode, welche von H. Rose herrührt und in seinem Handbuche*) angeführt ist; sie gründet sich darauf, dass es keine dem chromsauren Chromsuperchlorid analoge Bromverbindung giebt. Das zu prüfende Brom wird auf kaust. Kali getröpfelt, die Masse erhitzt und mit saurem chromsauren Kali zusammen gerieben, dann in einer tubulirten Retorte mit Vorlage sehr vorsichtig mit ganz conc. Schwefelsäure erwärmt, die übergegangene rothe Flüssigkeit nun mit Ammoniakflüssigkeit übergossen. Einige ältere Proben von Brom gaben dann selbst bei der grössten Vorsicht in Betreff des Ueberganges einer Spur des Retorteninhaltes, beim Behandeln mit Ammoniak eine gelbe Färbung des Destillats. Das zu meinen Versuchen benutzte Brom dagegen erwies sich hierdurch als ziemlich chlorfrei.

Die Abkühlung durch den Sand bewirkt dann gewöhnlich eine ziemlich vollständige Condensation des gebildeten Bromids; das Rohr wird nun vor der Lampe geschlossen, das Produkt in den andern Schenkel der Röhre überdestillirt und so oft zurückgegossen, als es noch durch etwas freies Brom gelb gefärbt ist. Ein kleiner Ueberschuss von metallischem Aluminium ist zur Erlangung eines reinen, weissen Präparats erforderlich. Der Rückstand im Rohre enthält die Verunreinigungen des Aluminium, hauptsächlich aus Eisen bestehend.

Das Bromaluminium bildet dann im reinen Zu-

*) Handb. d. analyt. Chem. 1. S. 572

stande eine vollkommen farblose Masse, durch langsam fortschreitende Sublimation erhält man es in einem Aggregate wachsglänzender, krystallinischer Blättchen, es ist etwas weicher als das gleich zu erwähnende Jodaluminium, es raucht ziemlich stark an feuchter Luft. Es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers, etwa bei 90° C. zu einer farblosen, wasserhellen beweglichen Flüssigkeit und siedet, in einer hinreichend weiten Röhre eingeschlossen, bei etwa 265—270°. Zur Bestimmung des Siedepunktes hatte ich das Bromid in eine weite Glasröhre eingeschmolzen und brachte dieselbe nun in ein Metallbad, dessen Temperatur ich gradatim steigern oder constant erhalten konnte. Es liegt auf der Hand, dass diese Bestimmungen nur rohe Aproximationen sein können und auf jede Genauigkeit von vorn herein Verzicht leisten, durch dieselben soll auch nur der augenfällige Unterschied der Siedepunkte durch einige annähernde Zahlenverhältnisse dargelegt werden.

Durch den Sauerstoff der Luft wird das Bromid zerlegt, indem Brom frei und Thonerde gebildet wird. Destillirt man vollkommen farbloses Bromaluminium, welches man in eine trockene, etwas weite Glasröhre einschmilzt und erhitzt das Rohr etwas stark, so scheidet sich Brom ab und färbt die Verbindung. Beim Jodaluminium werden wir dieses Verhalten noch in stärkerem Maasse vorhanden finden. Aus diesem Grunde erhält man es auch bei seiner Bereitung nur bei einem Ueberschuss von freiem Metalle und wiederholter Destillation als ungefärbte Masse. Der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft in der Röhre wirkt dann zerlegend ein, durch das Metall wird das ausgeschiedene Brom hierauf wieder gebunden.

Interessant ist seine leichte Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff; es scheint in dieser Flüssigkeit noch leichter löslich zu sein, als das Jodid. An der Luft raucht die Lösung stark. Eine Analyse, durch welche ich mich hauptsächlich von der Reinheit der Producte überzeugen wollte, bei deren näherer Beschreibung und den zu nehmenden Vorsichten werde ich bei dem Jodaluminium näher eingehen, lieferte mir 89,64 % Brom, während die bekannte Formel $Al_2 Br_3$ 89,77 % erfordert.

In Alkohol löst es sich wie das Jodid und Chlorid. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, in Wasser löst es sich unter Erwärmung auf. Wird die Lösung neben Schwefelsäure in einem Glasschälchen in einem luftverdünnten Raume langsam verdampft, so scheiden sich nach etwa einem Tage nadelförmige Krystalle aus, später erstarrt das Ganze zu einer weissen und durchsichtigen Masse. Dieselbe wurde umgerührt, mit einem kleinen Pistill zerdrückt und dies pulvrige Hydrat noch mehrere Tage neben Schwefelsäure im verdünnten Raum gelassen, um es von jeder Spur fremder Feuchtigkeit zu befreien. Ich brachte dieselbe dann in ein getrocknetes Glasröhrchen, das mit einem wohlschliessenden Korken versehen war, wog dasselbe mit seinem Inhalte, schüttete die zur Analyse zu verwendende Masse in ein eine passende Menge von Wasser haltendes Becherglas und wog das Rohr zurück. Die Substanz löste sich in Wasser bis auf eine geringe Trübung, die ich unbeachtet liess, einige Tropfen reiner Salpetersäure zusetzte und mit Silberlösung das Brom fällte; dasselbe wurde getrocknet, gewogen, das Filtrat zur Abscheidung des überschüssigen Silber mit Salzsäure versetzt und aus dem Filtrat die Thonerde

durch kohlensaures Ammon fällte. Drei Proben, welche ich zu verschiedenen Zeiten dargestellt hatte, gaben dabei:

Substanz	Bromsilber	Thonerde
0,804	1,201	0,117
0,926	1,380	0,130
1,362	2,036	0,203

Hieraus berechnet sich, wenn wir die Atomgewichte annehmen:

Aluminium = 341,8
Brom = 1000,0

Brom	0,511	0,587	0,866
Aluminium	0,063	0,069	0,108
Wasser	0,230	0,270	0,388
	0,804	0,926	1,362

oder in 100 Theilen finden sich:

Brom	63,55	63,41	63,60
Aluminium	7,74	7,47	7,93
Wasser	28,71	29,12	28,47
	100,00	100,00	100,00

Hierbei ist das Fehlende als Wasser berechnet worden. Diese Zusammensetzung führt sehr nahe zu der Formel:

$$Al_2 Br_3 + 12 \dot{H}$$

nach welcher die Zusammensetzung sein müsste:

Brom	63,94
Aluminium	7,29
Wasser	28,77
	100,00

Diese Zahlen weichen von den gefundenen so wenig ab, dass wohl die Annahme obiger Formel gerechtfertigt erscheint.

Das Bromaluminium bildet demnach ein Hydrat, das neben Schwefelsäure in der Lampane sich unverändert hält und die dem Chloridhydrat analoge Zusammensetzung zeigt.

Mit Bromkalium bildet das Bromaluminium eine Doppelverbindung, welche sich der analogen Chlorverbindung ähnlich verhält.

Ich bereitete mir dieselbe, indem ich in eine gebogene an einem Ende geschlossene Glasröhre verknistertes reines Bromkalium brachte, das flüchtige Bromid darauf schüttete und in den anderen Schenkel der Röhre etwas Aluminiumpulver legte, dann die Röhre vorsichtig zuschmolz. Bei gelindem Erwärmen vereinigten sich beide Salze, der Ueberschuss des flüchtigen Bromids wurde durch starkes Erhitzen, bis keine flüchtigen Produkte sich mehr entwickelten, entfernt und hierauf die Doppelverbindung als eine leicht schmelzbare Verbindung erhalten, welche nach dem Erkalten krystallinisch blättrige Textur zeigte.

Zur Analyse wurde dieser Theil der Röhre abgeschnitten, mit einem Kork verschlossen, gewogen und in Wasser gebracht. Silberlösung fällte zunächst das Brom; die Thonerde wurde, nachdem der Ueberschuss des Silbers durch Schwefelwasserstoff gefällt war (Salzsäure ist wegen der Löslichkeit von Chlorsilber in dem alkalischen Chlorür unstatthaft) durch kohlens. Ammoniak gefällt, hierauf das das Alkali enthaltene Filtrat mit Schwefelsäure abgedampft und das Kali als $KO\ SO_3$ bei Beachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln gewogen.

Auf diesem Wege gelangte ich zu folgenden Zahlenwerthen:

Subst.	1,320	1,163
Bromsilber	2,565	2,272
Thonerde	0,191	0,165
Schwef. Kali	0,321	0,260

hieraus:

Brom	1,091	0,966
Aluminium	0,101	0,088
Kalium	0,144	0,116
	1,336	1,170

oder in 100 Theilen:

Brom	82,67	83,12
Aluminium	7,70	7,55
Kalium	10,92	10,03
	101,29	100,70

Diese Zahlen rechtfertigen die Formel:

$$Ka\,Br + Al_2\,Br_3$$

welche erfordert:

Brom	82,78
Aluminium	7,08
Kalium	10,14
	100,00

Dies Doppelsalz also entspricht dem analogen Chlorid-Doppelsalze.

Das Bromaluminium absorbirt ferner Ammoniakgas; diese Verbindung und ins Besondere die des Jodid sind nicht wohl durch Erhitzen derselben in einem Strome von Ammoniakgas zu erhalten, da durch den Einfluss der Luft eine theilweise Zerlegung unvermeidlich sein würde. Ich construirte mir für diese Zwecke einen sehr einfachen Apparat. Eine etwa 3$^{cm.}$ weite Glasröhre wurde durch Ausziehen an einem Ende verengt und an dieses ein in eine Spitze

ausgezogenes Röhrchen, das das Bromid eingeschmolzen enthielt, mit einer Kautschukröhre luftdicht angeschlossen. In der pneumatischen Quecksilberwanne wurde nun dies weite Rohr mit durch Kali getrocknetem Ammoniakgase gefüllt, die Spitze in der Kautschukröhre darauf abgebrochen, so dass das Ammoniak nun zu dem Bromid treten konnte. Dieser Apparat erlaubt den Gang der Absorption zu verfolgen; dieselbe geschieht zu Anfang langsam, sie wurde durch gelindes Erwärmen unterstützt (was indessen nicht erforderlich ist). Nach mehreren Tagen ist eine sehr reichliche Menge des Gases absorbirt; das Bromaluminium schwillt dabei stark auf und zerfällt zu einem sehr lockeren zarten Pulver, das gewöhnlich das Röhrchen ganz erfüllt. Durch Erwärmen entweicht daraus Ammoniak, das nach dem Erkalten wieder aufgenommen wird; an der Luft dunstet es Ammoniak ab. Erhitzt man dasselbe in einem in eine Spitze ausgezogenen Glasrohre, dessen anderes Ende zugeschmolzen ist, so entweicht aus dieser viel Ammoniakgas; die Masse schmilzt nicht, aber es sublimirt, ohne dass ein beträchtlicher Rückstand bleibt, eine weisse Verbindung, welche, in Wasser gebracht, sich nicht löst, damit gekocht aber die Thonerde vollständig ausscheidet, während mit den Wasserdämpfen noch eine reichliche Menge Ammoniak entweicht. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass mindestens 1 Aequivalent Ammoniak auf 1 Bromid in der sublimirten Verbindung enthalten ist; die pulvrige Substanz enthält dann unbedingt noch mehr davon. Die Analysen führten nicht zu gehörig übereinstimmenden Zahlenwerthen, weshalb wir deren Mittheilung hier unterlassen.

Auch mit Schwefelwasserstoff kann das Bromaluminium vereinigt werden, welche Verbindung der von Wöhler entdeckten correspondirenden Chloraluminiumverbindung analog zu sein scheint.

Der eben beschriebene Absorptionsapparat wurde mit trockenem Schwefelwasserstoff gefüllt, das Bromid war auf der inneren Wand des Röhrchens vertheilt. Die Absorption erfolgte zu Anfang bei gewöhnlicher Temperatur kaum, sie wurde durch gelindes Erwärmen eingeleitet, schien aber dann erst nach mehreren Tagen vollendet. Beim Erwärmen schmolz die etwas gelb gefärbte Verbindung unter Gasentwickelung, nach dem Erkalten wurde das Gas wieder aufgenommen. Ein Theil des Gases wurde durch Erhitzen ausgetrieben, über Quecksilber aufgefangen und mit einer Lösung eines Bleisalzes in Berührung gebracht; dasselbe wurde davon unter Abscheidung von Schwefelblei fast vollständig absorbirt. Auch mit Wasser in Berührung entwickelt die Verbindung Schwefelwasserstoff; sie verhält sich also der von Wöhler dargestellten Doppelverbindung des Chlorids anlaog.

Wir wenden uns nun zu dem

Jodaluminium.

Wie schon oben erwähnt, wurde die Methode, welche Oerstedt 1826 für die Darstellung des trocknen Chloraluminiums anwandte, auch später für die Erzeugung des Bromaluminiums von Loewig benutzt, die Bildung des Bromid durch Glühen eines Gemenge von Thonerde mit Kohle in einer Atmosphäre von Bromdampf nachgewiesen. Dieser Weg kann nach den oben mitgetheilten Eigenschaften des Bromids dies sicher nur mit Brom gemengt geliefert haben.

Wöhler*) versuchte das trockene Jodaluminium durch einen ähnlichen Process zu bereiten, erhielt aber ein negatives Resultat, als er Joddampf über ein glühendes Gemenge von Thonerde mit Kohle leitete. Die Affinität des Jod zum Aluminium scheint hiernach zu schwach zu sein, um unter den bewandten Umständen dessen Verbindung mit dem Sauerstoff zu lösen.

Es ist den mannigfachen Bemühungen gelungen, das Aluminium jetzt in grösseren Mengen zu gewinnen, wodurch es durch den Handel zugänglich wird und sein erniedrigter Preis auch wohl schon einige Versuche mit dem Metalle gestattet. Die Anregung zu den ersten Versuchen über diesen Gegenstand, insbesondere einige Versuche über das Verhalten von Jod und Aluminium unter verschiedenen Umständen, gab mir ein Stück käuflichen Aluminiums, welches der Präparatensammlung des Herrn Prof. Magnus angehörte. Herr Prof. Magnus hatte auch die Güte, mir zu erlauben, die früher**) mitgetheilten Versuche in seinem Laboratorio auszuführen und mir die erforderlichen Apparate anzuvertrauen.

In eine etwa $7^{CM.}$ lange unten geschlossene Glasröhre, die in der Mitte knieförmig gebogen war, wurde etwas Feilpulver von metallischem Aluminium geschüttet, trocknes Jod darauf gebracht und nun die Röhre vor der Lampe geschlossen. Man nimmt zweckmässig 1 Theil Aluminium und 10—11 Theile Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt vielleicht die Verbindung auch schon, aber sehr langsam, das Jod nämlich, das mit dem Metall in Berührung war, adhärirt dann

*) Pogg. Ann. B. 11, S. 146.

**) Pogg. Ann. B. 101, S. 465.

etwas an den Glaswänden, hinterlässt dort, wenn es durch Klopfen abgelöst wird, einen braunen Fleck.

Wird das Rohr jetzt mit gehöriger Vorsicht erwärmt, so erfolgt, wenn das Jod schmilzt, die Vereinigung unter starker Licht- und Wärme-Entwickelung. Die Körnchen des Aluminium verbrennen in der Röhre mit prächtig violettem Lichte, das gebildete Jodaluminium erscheint nach dem Erkalten, theils in den kälteren Theil der Röhre sublimirt, als eine feste Masse, durch Jod noch tief braun gefärbt. Ein kleiner Ueberschuss von Aluminium ist nöthig; das in der Röhre vertheilte Jodid wird nun durch Schmelzen über dem Metallpulver vereinigt, das Ganze einige Zeit im Flusse erhalten. Hierdurch wird das freie Jod gebunden, das grau gefärbte Gemenge von Jodid mit dem Metall darauf erhitzt und das flüchtige Jodid in den anderen Theil der Röhre destillirt, wobei gewöhnlich noch eine Ausscheidung von Jod erfolgt. Man giesst das geschmolzene Jodid wieder auf das Metall zurück und fährt so fort, bis die Substanz schneeweiss geworden.

Die Darstellung nach dieser Methode ist ohne Gefahr, nur möchte es rathsam sein, ein hinreichend starkes Glasrohr zu diesen Versuchen zu wählen, dasselbe unten gut zu verblasen, ganz erkalten zu lassen und Jod ein Stückchen auf das Metallpulver zu schütten, ohne es damit zu mengen, und beim Abschmelzen der Röhre die Erwärmung der übrigen Theile derselben sorgfältig zu vermeiden.

Um die Vereinigung aus der Ferne her bewirken zu können, denn Vorsicht ist doch nun einmal bei allen chemischen Operationen unerlässlich, wurde die Röhre in einem Holzgriffe befestigt und eine Alkohollampe, die durch eine Schnur bewegt werden konnte.

unter die Glasröhre geschoben. Vielleicht ist dies übertriebene Vorsicht, dieselbe gewährt jeden Falls volle Sicherheit. Nachdem das Aufglühen in der Röhre erfolgt, können natürlich die folgenden Operationen gefahrlos in der Nähe ausgeführt werden. Auf diese Weise habe ich mir die zu den folgenden Versuchen erforderliche Menge des Jodids in Partien bis 3 Grammen verschafft.

Ein anderer ähnlicher Weg zur Bereitung des Jodids gründet sich auf die Reaction des Aluminiums auf Jodsilber. Hat auch diese Methode für die Gewinnung desselben keine Vorzüge vor der ersteren, so ist doch diese Art der Bildung des Jodids nicht ganz ohne Interesse. Man bringt Aluminiumpulver in ein starkes gebogenes an einem Ende geschlossenes Glasrohr, schliesst dann den anderen Schenkel vor der Lampe und erhitzt das Gemisch. Sobald das Jodsilber zu erweichen beginnt, erfolgt eine ziemlich heftige Reaction, ein Theil des sich bildenden Jodaluminiums sublimirt dabei in den kälteren Theil des Rohres, das Uebrige lässt sich durch starkes Erhitzen überführen.

Das auf die eine oder andere Art bereitete Jodaluminium lässt sich durch Schmelzen vereinigen, und bildet dann, wenn es durch öftere Sublimation über Aluminium von freiem Jod und auch von dem Eisen befreit ist, das in dem käuflichen Metalle vorhanden, eine schneeweisse Masse, die geschmolzen krystallinisch erstarrt und beim Sublimiren zu einem Aggregate glänzender blendend weisser Krystallblättchen vereinigt erhalten wird. Es schmilzt bei etwa 185° zu einer sehr liquiden Flüssigkeit, sein Siedepunkt liegt höher als der des kochenden Quecksilbers, denn

dasselbe geräth in einer hinreichend weiten Glasröhre in kochendem Quecksilber nicht ins Sieden. Es ist ziemlich spröde, härter als das Bromid, und lässt sich, wenn es an den Wandungen einer Glasröhre angeschmolzen, durch Klopfen leicht davon ablösen. Es raucht an der Luft, löst sich in Schwefelkohlenstoff auf. Die siedende Flüssigkeit nimmt mehr auf von der Verbindung, als die kalte, daher eine warm gesättigte Lösung Krystalle beim Erkalten ausscheidet. In eine Glasröhre, welche Jodaluminium enthielt, wurde eine zur Lösung unzureichende Menge von Schwefelkohlenstoff gebracht, die Röhre vor der Lampe geschlossen und in heisses Wasser getaucht, dann die Lösung von dem Rückstande in den andern Theil der Röhre gegossen. Nach dem Erkalten hatte eine reichliche Krystallbildung stattgefunden.

Das Jodaluminium zerfliesst an der Luft; mit Wasser in Berührung gebracht, erhitzt es sich sehr stark. In absolutem Alkohol ist es löslich, auf Papier gebracht, macht es bald einen braunen Fleck, wie Jodwasserstoffsäure. Es ist äusserst leicht durch den Sauerstoff der Luft zersetzbar, seine wässrige Lösung bräunt sich sehr bald an freier Luft unter Ausscheidung von Jod. Ich bemerke, dass dies fein vertheilte Jod ein sehr empfindliches Reagenz auf Quecksilberdampf ist, im Laboratorium, wo mit Quecksilber gearbeitet wurde, schlug sich stets an den Rand des Schälchens, in dem eine Lösung des Jodids stand, bald rothes Quecksilberjodid nieder.

An feuchter Luft erhitzt wird das Jodaluminium sehr schnell zersetzt; die Zersetzung aber erfolgt auch bei Ausschluss der Feuchtigkeit rein durch den Sauerstoff der Luft. Leicht überzeugt man sich davon, wenn

man in ein sorgfältig getrocknetes unten verschlossenes Glasrohr, dessen anderes Ende durch Ausziehen verengt worden, das Jodid bringt, das Rohr zuschmilzt, aber ohne die Luftmasse im Innern wesentlich zu erwärmen. Schon bei der Schmelztemperatur beginnt die Ausscheidung des Jod, sie wird in höherer Temperatur bedeutender. Oeffnet man die Röhre unter Quecksilber, so tritt von diesem ein dem absorbirten Sauerstoff entsprechendes Volumen in die Röhre.

Der Dampf des Jodaluminiums ist sogar brennbar. Man bringt etwas Jodid in ein kurzes $1\frac{1}{2}$ Zoll langes, enges unten verschmolzenes Rohr, legt dasselbe auf einen Triangel von Drath und erhitzt nun mit einem Bunsenschen Gasbrenner den offenen Theil des Röhrchens hinreichend stark, bringt dann das Jodid zum Sieden. Der austretende Dampf ist entzündlich und verbrennt mit schön orangenrother Flamme. Dabei beschlägt pulverförmige Thonerde die Oeffnung des Rohrs, während Joddämpfe entweichen.

Die leichte Zersetzbarkeit des Jodaluminiums durch den Sauerstoff der Luft erschwert sehr die Darstellung desselben in ganz reinem Zustande; es ist nur von schneeweisser Farbe zu erhalten, wenn man es in einem verschlossenen Rohre wiederholt über metallisches Aluminium destillirt. Bevor der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft absorbirt ist, scheidet dasselbe Jod beim Destilliren aus, welches dann wieder durch das Metall gebunden wird. Beim Abschmelzen des das Jodid enthaltenden Röhrchens ist, wenn dasselbe sich nicht bräunen soll, der Zutritt der Luft zum Jodid sorgfältig zu vermeiden.

Die chemische Formel des Jodaluminiums lässt sich aus der des Chloraluminiums schliessen, welche

Körper durch ihre Eigenschaften einander so nahe stehen. Die Analyse übrigens bestätigt die mit diesem analoge Zusammensetzung vollständig. Für den Zweck der Analyse wurde das Jodid in einem Rohre möglichst zu einer Partie zusammengeschmolzen, das Rohr mit einer scharfen Feile eingeschnitten, abgebrochen und schnell mit einem gut schliessenden Korken verstöpselt und gewogen, dieses dann in ein passendes Becherglas gebracht, in dem sich eine mindestens $4^{CM.}$ hohe Wassersäule befindet. Die Reaction zwischen Wasser und dem Jodid ist zwar sehr energisch, jedoch ist hier kein Verlust zu befürchten, wenn das Glasrohr gehörig eng und Sorge getragen ist, dass dasselbe in dem Becherglase horizontal liegt. Die zuerst entweichende Luftblase führt nur sehr wenig Dampf mit, wenn auf diese Weise verfahren wurde. Das getrocknete Rohr mit dem Kork wird dann zurückgewogen. Aus der Lösung wird durch Silberlösung das Jod gefällt, der Ueberschuss davon durch Salzsäure entfernt, die Thonerde dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Drei Analysen ergaben:

Gew. der Subst.	1,513	1,4725	1,706
Jodsilber	2,611	2,545	2,947
Thonerde	0,203	0,199	0,231

hieraus findet man:

Jod	1,410	1,3749	1,588
Aluminium	0,107	0,105	0,123
	1,517	1,4799	1,711

oder in 100 Theilen:

Jod	93,12	93,37	93,12
Aluminium	7,07	7,10	7,20
	100,19	100,47	100,32

Diesen Rechnungen ist das Atomgewicht für:

Jod = 1585,99 Marignac

Alum = 341,80 Berzelius

zu Grunde gelegt werden. Im Mittel haben wir dann:

Jod = 93,20

Alum = 7,12

100,32

Gehen wir von der Formel:

$Al_2 J_3$

aus, so ergiebt die Rechnung

Jod = 93,10

Alum = 6,90

100,00

welche Werthe mit den gefundenen nahe übereinstimmen.

Das Jodaluminium löst sich, wie mehrfach erwähnt, unter starker Erwärmung in Wasser, ein Verhalten, durch welches sich allgemein die flüchtigen Chlor- und Jodverbindungen auszeichnen. Die wässrige Lösung bräunt sich an der Luft; unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdampft die Lösung und hinterlässt einen weissen Rückstand; der sich aber leicht etwas gelb färbt. Dies ist das Hydrat des Jodids, es raucht nicht an der Luft, ist ohne Rückstand in Wasser und Alkohol löslich, zerfliesslich, in einer Glasröhre erhitzt zerlegt es sich, Wasser, Jodwasserstoff und freies Jod entweichen, Thonerde im Rückstande lassend.

Um die Zusammensetzung desselben zu bestimmen, wurde das Hydrat mit einiger Vorsicht bereitet. Jodaluminium wurde in Wasser gebracht und die zu starke Erhitzung durch äussere Abkühlung möglichst

vermieden, die Lösung in ein Glasschälchen neben Schwefelsäure unter die Glocke gebracht und die Luft möglichst schnell und vollständig ausgepumpt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weisser krystallinischer Ueberzug, der darunter befindliche flüssige Inhalt erstarrt dann bei der Berührung mit einem Glasstabe gewöhnlich unter lebhafter Wärmeentwickelung. Der Inhalt des Schälchens wird dann mit einem Drathe aufgelockert, zerdrückt und noch mehrere Tage neben Schwefelsäure im luftleeren Raume zur völligen Trocknung gelassen; dann schnell in ein Röhrchen mit wohlschliessendem Korken gebracht und gewogen. Ein entsprechender Theil wird aus diesem zur Analyse im Wasser gelöst, und im Uebrigen wie bei der Analyse des Jodids verfahren.

Die zu den 3 Proben dienende Substanz war jede für sich bereitet, die Massen hatten verschieden lange Zeit im leeren Raume sich befunden.

Es ergab sich hierbei:

Ang. Substanz	Jodsilber	Thonerde
1,391	1,892	0,147
1,556	2,105	0,170
0,892	1,209	0,101

woraus sich berechnet, wenn man das Fehlende als Wasser einführt:

Jod	1,022	1,137	0,653
Alum	0,078	0,090	0,053
Wasser	0,291	0,329	0,186
	1,391	1,556	0,892

oder in 100 Theilen:

Jod	73,47	73,07	73,21
Alum	5,61	5,81	6,02
Wasser	20,92	21,12	20,77
	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen führen nahe zu der Formel:

$$Al_2 I_3 + 12 \dot{H}$$

nach welcher sich die Zusammensetzung finden würde:

Jod	= 73,77
Alum	= 5,30
Wasser	= 20,93
	100,00

Das Hydrat stimmt also im Wassergehalte mit den Brom- und Chlorverbindungen überein.

Ein Jodaluminiumhydrat bildet sich auch durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässriger Jodwasserstoffsäure. Kocht man frisch bereitetes fein zertheiltes Thonerdehydrat mit Jodwasserstoffsäure, so löst es sich zum grössten Theil; die Lösung verdunstet zu einer Masse, welche dem eben beschriebenen Hydrate äusserlich ähnlich ist.

Das Jodaluminium vereinigt sich auch mit electropositiven Jodmetallen, so mit denen der Alkalien.

Ich habe das Kaliumdoppelsalz wie die entsprechende Bromverbindung bereitet, indem ich von dem Decrepitationswasser befreites Jodkalium in einer Glasröhre mit dem Jodid zusammenschmolz und durch starkes Erhitzen den Ueberschuss des letzteren entfernte. Bei Gegenwart von etwas freiem Aluminium konnte dies Doppelsalz von rein weisser Farbe erhalten werden. Es ist leicht schmelzbar, erstarrt

krystallinisch wachsglänzend und wird bei einer Temperatur, bei der das Glas erweicht, noch nicht zersetzt. Der letzte Antheil des flüchtigen Jodids hängt demselben hartnäckig an. Die Analyse wurde genau wie die des analogen Bromsalzes ausgeführt und lieferte dann:

Ang. Substanz	1,733	2,258
Jod	1,535	2,001
Aluminium	0,092	0,118
Kalium	0,103	0,126
	1,730	2,245

oder in 100 Theilen:

Jod	88,57 —	88,62
Aluminium	5,31 —	5,22
Kalium	5,95 —	5,57
	99,83 —	99,41

Die Formel:

$$Ka\ I + Al_2\ I_3$$

verlangt:

Jod	88,42
Aluminium	4,77
Kalium	6,81
	100,00

dieselbe repräsentirt demnach wohl die Zusammensetzung der Verbindung.

Diese in höherer Temperatur stabilen Doppelsalze scheinen auf die Salze mit alkalischer Basis beschränkt zu sein, ich versuchte, das Barium-Doppelsalz darzustellen und brachte trockenes Jodbarium, durch

Lösen von Barythydrat in Jodwasserstoffsäure und Abdampfen, Erhitzen bei möglichst vollständigem Luftausschluss rein weiss erhalten, mit Jodaluminium zusammen. Beim Erhitzen vereinigten sich beide Jodide, in höherer Temperatur aber entwich das flüchtige Jodid, fast reines Jodbarium im Rückstande lassend, wie dies auch eine quantitative Bestimmung belegt:

Barum	31,77
Jod	67,00
Aluminium	0,72
	99,49

Auch mit Jodsilber lässt sich das Jodaluminium zusammenzchmelzen, in höherer Temperatur jedoch entweicht aus diesem Gemisch das flüchtige Jodid.

Es bleibt uns nun noch übrig Einiges über die Verbindung des Jodaluminiums mit dem Ammoniak zu besprechen. Die Versuche über die Absorption lassen sich nicht durch Erhitzen des Jodids in einem Strome von Ammoniak anstellen, da die Gegenwart der Luft zersetzend auf das Jodid wirken würde; ich bediente mich des oben genannten Absorptionsapparates.

Nachdem das Jodid sich etwa einen Tag in der Atmosphäre von Ammoniak befunden, war es zu einem schneeweissen, lockeren zarten Pulver zerfallen, das ein vielfach grösseres Volumen als das Jodid einnahm und oft das Röhrchen ganz erfüllte. Durch gelindes Erwärmen entwich ein Theil des absorbirten Gases, das beim Erkalten wieder aufgenommen wurde. An der Luft dunstet es Ammoniak ab, in Wasser löst es sich nicht auf, es scheidet sich beim Kochen Thonerde aus, während mit den Wasserdämpfen reichlich

Ammoniak entwickelt wird. Ob die Verbindung sublimirbar ist oder nicht, wurde nicht versucht, da bei Gegenwart von einer geringen Menge Luft und Feuchtigkeit eine Ausscheidung von Jod und eine Bildung von Jodimid (Jodstickstoff) stattfinden könnte.

Aus dem Verhalten gegen Wasser geht hervor, dass die Verbindung mindestens 1 Aequivalent Ammoniak enthält.

Eine Verbindung des Jodids mit Schwefelwasserstoff habe ich nicht erhalten können. Als in obigem Apparate das Jodid mit diesem Gase in Berührung gebracht wurde, fand weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen eine merkliche Absorption statt.

Aus dem Mitgetheilten können wir nun den Schluss ziehen, dass die grosse Analogie, welche im Allgemeinen die Verbindung der einzelnen Salzbildner mit metallischen Radikalen auszeichnet, auch in den Verbindungen derselben mit dem Aluminium sich wiederfindet. Die Verbindungen in isolirtem Zustande zeigen ein sehr ähnliches physikalisches Verhalten; es spiegelt sich in ihnen unverkennlich der eigenthümliche Charakter des entsprechenden Halogenes ab, wodurch dann auch die die einzelnen Verbindungen characterisirenden Eigenschaften, die Verschiedenheit unter einander, bedingt werden.

Diese wasserfreien Haloidsalze sind sämmtlich farblos, schmelzbar und flüchtig. Das Chlorid ist von diesen das flüchtigste, es siedet nach Liebig*) zwischen

*) Ann. Pharm. B. 17, S. 43.

180—185°, der Siedepunkt des Bromids liegt nach meiner ungefähren Bestimmung bei 265—270° C., der des Jodaluminiums über dem Siedepunkte des Quecksilbers. Auch in anderen Fällen liegt der Siedepunkt einer Bromverbindung zwischen dem des correspondirenden Chlorids und Jodids.

Das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff unterscheidet die 3 Haloide, das Chlorid ist in demselben unbedeutend löslich, während Jodid und besonders Bromid reichlich davon aufgenommen werden.

In ihren chemischen Verhältnissen stehen die Verbindungen einander äusserst nahe, der Unterschied derselben, besonders durch die verschiedene Zersetzbarkeit ausgesprochen, ist hier durch die grössere oder geringere Affinität der Halogene zu metallischen Radikalen überhaupt erklärlich. Das mit schwacher Affinität begabte Jod wird leicht durch den Sauerstoff deplacirt, das ist wohl am augenfälligsten durch die Brennbarkeit des Jodids dargethan.

In den Verbindungen mit Wasser und den electro-positiven Salzen finden wir eine unverkennbare Uebereinstimmung, so dass eine Formel von gleicher Form die Zusammensetzung aller entsprechenden Verbindungen repräsentirt.

Auch in ihrem Verhalten gegen Ammoniak stehen die Verbindungen einander nahe.

Das wasserfreie Fluoraluminium, welches Deville*) entdeckte, zeigt in vieler Beziehung ein von den oben besprochenen Verbindungen abweichendes Verhalten.

---

*) Compt. rend. T. 42, p. 52.

Dies mit Rücksicht auf die eigenthümlichen Eigengenschaften anderer Fluorverbindungen, bei denen ein abweichendes Verhalten von den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, sich vielfach wiederfindet, wird hier nicht unerwartet erscheinen.